

**КАГАКИН Евгений Иванович**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ  
С ПЛОСКИМИ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДОВ  
СЕРЕБРА СЛОЖНОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ**

**Специальность 02.00.04 — физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

**Кемерово 2002**

Диссертация выполнена в Проблемной научно-исследовательской лаборатории спектроскопии твердого тела в Кемеровском государственном университете.

Научный консультант: Лауреат государственной премии,  
доктор технических наук, профессор  
***Москинов Виталий Алексеевич***

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук  
***Баблюк Евгений Борисович***  
доктор химических наук, профессор  
***Раков Эдуард Григорьевич***  
доктор химических наук, профессор  
***Рябых Сергей Михайлович***

**Ведущая организация:**

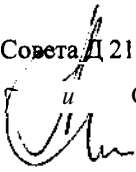
ЗАО «Фомос», г.Москва

Защита состоится 20 декабря 2002 года в 10-00 час. На заседании диссертационного совета Д 212.088.03 в Кемеровском государственном университете. (650043, г.Кемерово, ул.Красная,6)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке **КемГУ**.

Автореферат разослан 11 ноября 2002 года.

Ученый секретарь ~~Совета~~ Д 212.088.03

Д.х.н., профессор  Сечкарев Б.А.

## АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

В настоящее время работы в области создания галогенидосеребряных фотографических материалов направлены в основном на разработку новых эмульсионных систем, обеспечивающих высокие фотографические и структурные характеристики средств регистрации оптической информации.

Микрокристаллы (МК) галогенидов серебра ( $\text{AgHal}$ ) являются главным компонентом фотографического материала, и от их свойств в наибольшей степени зависят характеристики всей системы регистрации оптической информации. Достигнутые в последние годы успехи в повышении качества фотоматериалов обусловлены в значительной степени успехами в изучении процессов кристаллизации  $\text{AgHal}$ , позволившими целенаправленно создавать эмульсионные МК различных огранок, составов и структур.

В области исследования процессов кристаллизации эмульсионных МК фотографических эмульсий наибольшее внимание исследователей и технологов привлекает проблема создания кристаллов  $\text{AgHal}$  с возможно более высокой эффективностью использования экспонирующего излучения. Важным направлением здесь является исследование процессов формирования плоских микрокристаллов (ПМК, Т-МК) галогенидов серебра, имеющих ряд преимуществ по сравнению с традиционно применяемыми изометрическими МК. Существует ряд эмпирических приемов, использование которых позволяет получать эмульсионные Т-МК  $\text{AgHal}$ . Однако поиск оптимальных решений в случае изменения галогенидного состава и структуры кристаллов приходится проводить методом проб и ошибок, без гарантии получения оптимального результата. Установление закономерностей формирования Т-кристаллов, взаимосвязей и влияния параметров процесса кристаллизации  $\text{AgHal}$  на конечный результат, разработка концепции механизма образования Т-МК позволит, целе-

направленно изменяя параметры процесса кристаллизации, получать фотографические эмульсии с ПМК требуемых составов, структур и дисперсионных характеристик.

Создание МК заданных составов и структур, являясь самостоятельной важной задачей, еще не обеспечивает создания эффективной светочувствительной композиции. Состав и структура МК оказывают влияние на все последующие процессы изготовления фотографической эмульсии и процессы формирования изображения при проявлении. Взаимосвязь условий изготовления фотографических эмульсий с Т-кристаллами различных составов и структур, процессов формирования скрытого изображения при экспонировании, условий химико-фотографической обработки светочувствительных слоев с такими МК и достигаемых фотографических характеристик до настоящего времени однозначно не установлены.

## **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Установление закономерностей формирования Т-кристаллов  $\text{AgNaI}$  и исследование процессов формирования фотографического изображения в МК гетероконтактного типа, установление взаимосвязей между составом, строением Т-кристаллов, особенностями химической сенсibilизации и фотографическими характеристиками эмульсионных слоев и на этой основе разработка методов синтеза фотографических эмульсий с Т-кристаллами  $\text{AgNaI}$  сложных составов и структур и разработка научно обоснованных рекомендаций для создания высокоэффективных фотографических эмульсий на основе галогенидов серебра.

## **Научная новизна**

1. Впервые установлены условия синтеза фотографических эмульсий с Т-МК  $\text{AgBr}$ , имеющими лагерадные оболочки  $\text{AgBr(I)}$  (Т-Л-МК), зада-

ваемых размеров, строения и состава. Показана возможность использования для их получения как метода контролируемой **двухструйной** кристаллизации, так и метода физического созревания мелкозернистых эмульсий и получены новые сведения о влиянии на дисперсионные характеристики эмульсий условий проведения процессов кристаллизации и физического **созревания**: рAg, температуры, скорости подачи растворов, концентрации ~~м-~~п-тизатора, наличия растворителей, дисперсионных характеристик **и** частичной концентрации подвергаемых физическому созреванию мелкозернистых эмульсий.

**2.Впервые** определены условия получения Т-МК AgCl методом физического созревания **мелкозернистых** эмульсий.

**3.Получены** новые сведения о процессе химической сенсibilизации фотографических эмульсий с Т-Л-МК AgBr / AgBr(I) и установлено, что достижение лучших фотографических характеристик требует, по сравнению с Т-МК AgBr и объемными МК, многократного уменьшения количества сенсibilизаторов, и проведение сенсibilизации в присутствии тиоцианата калия.

**4.Экспериментально** выявлены отличия топографии фотолиза и проявления Т-Л-МК от топографии фотолиза и проявления Т-МК AgBr и объемных МК, которые связаны со строением МК и содержанием иодида в латеральной оболочке Т-Л-МК.

**5.Установлена** возможность улучшения фотографических характеристик эмульсионных слоев с Т-Л-МК за счет введения ионов  $Cd^{++}$  в область перехода между ядром и латеральной оболочкой..

### **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.**

Разработаны способы получения Т-кристаллов с латеральными оболочками регулируемого галогенидного состава  $AgBr/AgBr_xI_{1-x}$  (х от 0,84

до 0,99) и различного среднего эквивалентного диаметра. Разработаны способы получения фотографических эмульсий с **Т-кристаллами** различного состава и строения для фотоматериалов различного назначения (аэрофотопленки, пленки для медицинской рентгенографии, цветные фотографические бумаги).

Результаты работы защищены 2 авторскими свидетельствами СССР и 4 патентами Российской Федерации.

### **ПОЛОЖЕНИЯ. ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:**

1. Методология получения фотографических эмульсий, содержащих плоские микрокристаллы с латеральными оболочками (Т-L-МК) состава  $\text{AgBr}/\text{AgBr(I)}$ , задаваемых размеров, строения и состава, методом двухструйной кристаллизации.

2. Методология получения фотографических эмульсий с Т-L-МК  $\text{AgBr}/\text{AgBr(I)}$  и эмульсий с Т-МК  $\text{AgCl}$  методом физического созревания мелкозернистых эмульсий.

3. Экспериментальные данные о взаимосвязях состава, строения, размера и полидисперсности Т-L-МК и условий их синтеза.

4. Экспериментальное обоснование существенных отличий условий химической сенсibilизации фотографических эмульсий с Т-L-МК  $\text{AgBr}/\text{AgBr(I)}$  от условий химической сенсibilизации эмульсий с Т-МК  $\text{AgBr}$ .

5. Экспериментально установленные взаимосвязи между топографией фотолиза и фотографического проявления Т-L-МК и содержанием иодида серебра в латеральной оболочке.

6. Экспериментально установленное увеличение светочувствительности фотографических слоев с Т-L-МК при введении ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в область перехода между ядром и латеральной оболочкой.

7. Способы получения фотографических эмульсий для новых пленок для медицинской рентгенографии и цветных фотобумаг.

**Апробация работы.** Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на 15-ом симпозиуме "Fotografia Akademica" (Pardubice, CSFR, 1989), ICPS'90 Congress, (Beijing, 1990), 1 Всес. симпозиуме "Фотохимические и фотофизические процессы в галогенидах серебра", (Черноголовка, 1990), 5 Всесоюзном совещании "Радиационные гетерогенные процессы" (Кемерово, 1990), 4th European East-West Conference, (St-Petersburg, 1993), IS and T 47th Annual Conference, ICPS'94 (New York, 1994), научной конференции "40 лет КемГУ", (Кемерово, 1994), 6 Международной конференции «Радиационные и гетерогенные процессы» (Кемерово, 1995), IS and T's 48<sup>th</sup> Annual Conference (Washington 1995), 9 Международной конференции по радиационной химии и физике неорганических материалов (Томск, 1996), IS and T's 49th Annual Conference, (Minneapolis, USA, 1996), IS and T's 50th Annual Conference (Cambridge, USA, 1997), 1997 International Symposium on Silver Halide Imaging: Recent Advances and Future Opportunities in Silver Halide Imaging (Vancouver, Canada, 1997), IS and T PICS Conference (Savannah, USA, 1999).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликована 71 работа в центральной и зарубежной печати.

**Личный вклад автора.** В работу вошли результаты, полученные автором самостоятельно и совместно с аспирантами, соискателями и сотрудниками, которые под руководством автора выполняли диссертационные работы. Соавторов по публикациям, принимавших участие во всем цикле работ, нет.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, раздела «Основные результаты

и выводы». Изложена на 316 стр. машинописного текста, содержит 109 рисунков, 40 таблиц. Список использованной литературы состоит из 318 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**ПЕРВАЯ ГЛАВА** содержит обзор научно-технической и патентной литературы, посвященной процессам изготовления эмульсионных плоских микрокристаллов (МК) AgHal различного галогенидного состава и строения и формированию фотографических свойств МК в зависимости от их состава, строения и габитуса. Рассмотрены методы кристаллизации **Т-кристаллов** AgHal различного состава и строения, процессы формирования центров скрытого изображения (ЦСИ) в МК при экспонировании, процессы формирования примесных центров чувствительности (ЦЧ) при химической сенсibilизации (ХС). Обсуждены пути улучшения фотографических свойств Т-МК, в частности, влияние введения в МК AgHal примесных ионов различных металлов. Отдельно рассмотрены «гетероконтактные» фотографические элементы, представляющие, с одной стороны, научный интерес как модельный объект исследования, позволяющий расширить представления о процессах формирования при экспонировании ЦСИ, с другой стороны, позволяющие при их использовании в реальных эмульсионных слоях изготавливать фотографические материалы с многократно улучшенными фотографическими характеристиками.

Значительное увеличение светочувствительности в Т-кристаллах сложного строения и состава, к которым относятся Т-кристаллы с оболочками переменного Hal состава  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ , обусловлено, вероятно, возможностью направленной трансляции фотоиндуцированных носителей зарядов (ФИНЗ) - фотоэлектронов - в фазу, обедненную иодидом, а фотодырок - в фазу, обогащенную иодидом, вследствие чего процессы



концентрирования серебра скрытого изображения (СИ) в таких МК протекают более эффективно, нежели в МК с гомогенным распределением иодида в бромиде серебра. С начала 90-х годов эмульсии с такими МК стали использоваться ведущими фирмами в коммерческих фотоматериалах. Фотопленка T-MAX P 3200 позволяет получать при соответствующей химической фотообработке (ХФО) светочувствительность около 56000 единиц ASA при удовлетворительном качестве изображения. Однако помимо патентных публикаций в научной литературе нет каких-либо сведений об особенностях процессов изготовления эмульсий с T-L-MK.

На современном этапе развития технологии изготовления фотографических эмульсий **T-кристаллы** могут быть получены, главным образом, двумя способами: способом контролируемой **двухструйной** кристаллизации (КДК) и способом физического созревания мелкозернистой эмульсии (ФС МЗЭ). Первый способ позволяет получать эмульсионные T-MK в одну стадию, однако получаемые эмульсии характеризуются высокой полидисперсностью ( $C_v \geq 50\%$ ) и сравнительно невысокой кристаллографической однородностью  $S_1 \leq 96\%$ . Такие характеристики эмульсионных кристаллов затрудняют (осложняют) эффективное проведение процессов ХС, что не позволяет использовать многие преимущества **T-кристаллов** по сравнению с изометрическими. Способ ФС МЗЭ менее технологичен, так как подразумевает наличие 2-х стадий. На 1-й стадии синтезируется МЗЭ  $\text{AgNaI}$ , на второй стадии при определенных условиях осуществляется ФС МЗЭ, в результате которого и получаются T-MK. Такой способ получения позволяет получать T-MK с большей кристаллографической и дисперсионной однородностью.

В главе также обсужден все еще не решенный вопрос о механизме образования и роста T-MK  $\text{AgNaI}$ .

На основании проведенного анализа литературы сделан вывод о том, что

до настоящего времени не сформулирована единая концепция механизма формирования Т-кристаллов **галогенидов** серебра, что приводит к необходимости использования метода проб и ошибок при выборе условий синтеза Т-МК с заданными характеристиками. Ограниченность знаний о влиянии состава и структуры кристаллов на процессы формирования центров чувствительности при ХС, центров скрытого изображения при экспонировании и преобразовании последних в видимое изображение делает невозможным использование всех преимуществ, которые могут **быть** достигнуты при правильном выборе состава и структуры кристаллов эмульсионного фотографического слоя. Так как микрокристаллы галогенидов серебра являются основой фотографического эмульсионного слоя, то естественным следует полагать, что углубление и расширение знаний закономерностей формирования Т-кристаллов различных составов и структур в совокупности со знанием закономерностей формирования изображения в эмульсионных слоях с такими кристаллами должно привести к возможности создания более совершенных фотоматериалов.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей процессов формирования **галогенидосеребряных** Т-кристаллов различного состава и строения и выяснению взаимосвязей между составом, строением кристаллов и фотографическими свойствами фотографических эмульсионных слоев.

**ВТОРАЯ ГЛАВА** - методическая. Приведено описание установки синтеза фотографических **эмульсий**, позволяющей проводить синтез как методом контролируемой **двухструйной** кристаллизации (**КДК**), так и методом физического созревания мелкозернистых эмульсий (**ФС МЗЭ**). Изложены экспериментальные и аналитические методики, использованные при выполнении работы: методики микроскопических исследований с использованием электронного и оптического микроскопов, **турбидиметрический** метод определения среднего размера микрокристаллов МЗЭ,

методики **потенциометрического** определения сульфид- и тиосульфат-ионов и ионов кадмия в фотографических эмульсиях, методика колориметрического определения концентрации серебра в эмульсионном слое и определения кроющей способности проявленного серебра. Рассмотрены методики проведения химической сенсibilизации фотографических эмульсий и выполнения сенситометрических и **резольвометрических** испытаний эмульсионных слоев. Приведены также характеристики использованных при выполнении работы реактивов. Все использованные в работе приборы и методики **стандартизованы**, за исключением разработанной автором методики дифференциального растворения **Т-кристаллов** сложного строения, позволяющей с использованием микроскопии контролировать процесс формирования **бромидных** латеральных оболочек на Т-кристаллах бромида серебра.

**ТРЕТЬЯ ГЛАВА** посвящена изучению процессов формирования Т-кристаллов  $\text{AgNaI}$  различного состава и строения при **ФС МЗЭ** и кристаллизации латеральных оболочек  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$  на Т-кристаллах  $\text{AgBr}$  методами **КДК** и **ФС МЗЭ**.

**Контролируемая двухструйная кристаллизация.** Исследовано влияние физико-химических параметров процесса кристаллизации: величин  $p\text{Ag}$ ,  $p\text{H}$ , температуры, времени проведения процессов кристаллизации и **ФС**, скорости подачи реагентов, их состава и концентрации на гранулометрические и дисперсионные характеристики Т-МК, получаемых в процессе **КДК**.

Величина  $p\text{Ag}$  ( $p\text{Br}$ ), поддерживаемая в кристаллизаторе, является одним из основных факторов, влияющих на эффективность процессов образования и роста Т-МК  $\text{AgBr}[1]$ . Установлено, что на эффективность формирования оболочек состава  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$  также существенно влияет величина  $p\text{Ag}$ . Причем оптимальная величина лежит в узком интервале. При уменьшении  $p\text{Ag}$  наряду с ростом латеральных оболочек происходит образование сплошных

оболочек на больших плоскостях **Т-кристаллов**, что является нежелательным, так как ведет к снижению светочувствительности вследствие осложнений при образовании СИ в процессе экспонирования светом и при последующей ХФО. На рис.1 приведены электронно-микроскопические фотографии угольных реплик оболочек, полученных при различных величинах  $pAg$  кристаллизации. В свою очередь, оптимальное значение величины  $pAg$  зависит от состава формируемой латеральной оболочки  $AgBr_xI_{1-x}$ . Причем для получения оболочки с большим содержанием иодида серебра в процессе синтеза следует поддерживать более низкие значения  $pAg$  (рис.2). Это объясняется тем, что с увеличением концентрации иодида в оболочке увеличивается и растворимость  $AgHal$  вследствие образования комплекса  $[AgBrI]$  и бромидных комплексов с координационным числом больше 1.

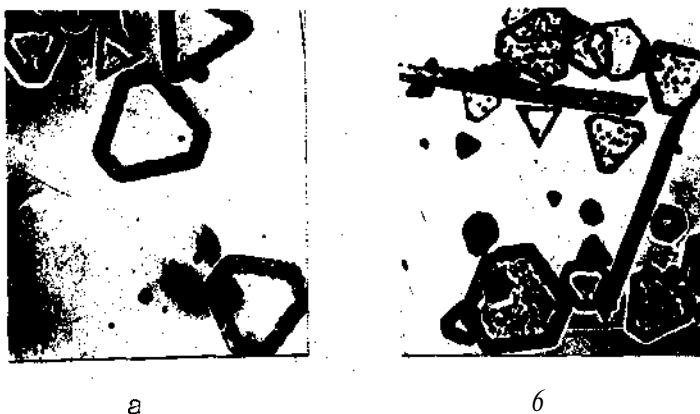


Рис.1. Микрофотографии Т-Л-МК, полученных при  $pAg=10,5$  (а) и  $pAg=10,2$  (б) и подвергнутых дифференциальному растворению (x8000)

Для предотвращения образования сплошных оболочек при увеличении концентрации иодида серебра необходимо соответствующее уменьшение значений  $pAg$ , при которых проводится формирование Л-оболочек.

Очевидно, что изменение растворимости галогенида серебра достигается не только изменением  $pAg$ , но и изменением температуры. В табл.1

приведены некоторые результаты, характеризующие зависимость дисперсионных характеристик Т-Л-кристаллов от температуры кристаллизации L-оболочки при оптимальном для  $T=60^{\circ}\text{C}$  значении  $p\text{Ag}=10,1$ .

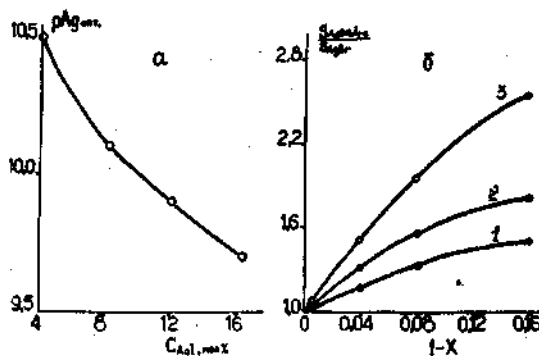


Рис.2. а - Зависимость оптимального значения  $p\text{Ag}$  кристаллизации L-оболочек от концентрации иодида в них; б - изменение относительной растворимости  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$  в зависимости от мольной доли иодида ( $1-x$ ) при  $60^{\circ}\text{C}$ . 1- $p\text{Ag}=8$ ; 2 -  $p\text{Ag}=8$ ; 3 -  $p\text{Ag}=9$ .

Как видно, снижение температуры при сохранении всех прочих равных условий кристаллизации приводит к ухудшению дисперсионных характеристик в связи с образованием большого количества изометрических МК. С другой стороны, повышение температуры вызывает увеличение растворимости, в результате чего наблюдается поверхностная рекристаллизация, приводящая к образованию сплошных оболочек на больших плоскостях Т-ядер, которая прослеживается по уменьшению эффективности дифференциального растворения Т-ядер.

Таблица 1

Влияние температуры кристаллизации  $T-L_1$  на  
дисперсионные характеристики.  $T-AgBr$ ;  $L_1-AgBr_{0,96}I_{0,04}$

№ п/п	T, °C	$d_{T-L_1}$ $d_T$	$Cv^{T-L_1}$ $Cv^T$	$S_T^{T-L_1}$ $S_T^T$	Примечание
1	50	0,50	2,3	0,65	Образуется большое количество изометрических МК
2	60	1,15	1,3	0,95	—
3	70	1,10	1,4	0,90	Образуются сплошные оболочки на больших плоскостях Т-ядер.

Пересыщение ионами серебра и галогена существенно влияет на процесс кристаллизации, а следовательно, сказывается и на селективности формирования Т-L-кристаллов. Изменением скорости подачи реагентов можно влиять на величину пересыщения в реакционной среде и, следовательно, на эффективность образования латеральных оболочек на Т-МК. Установлено, что величина начальной скорости подачи ( $W_H$ ) оказывает существенное влияние на дисперсионные характеристики Т-L-кристаллов. Эти характеристики также зависят (при линейном законе увеличения скорости подачи) и от соотношения конечной и начальной скоростей подачи растворов  $W_K / W_H$  (рис.3). Существуют минимальная и максимальная критические скорости подачи реагентов, при которых обеспечивается получение Т-L-МК удовлетворительного качества. При скорости подачи реагентов меньше минимальной критической наблюдается изотропный рост по большим плоскостям Т-кристаллов. При скорости большей максимальной критической - наряду с латеральным ростом кристаллов наблюдается образование новой твердой фазы.

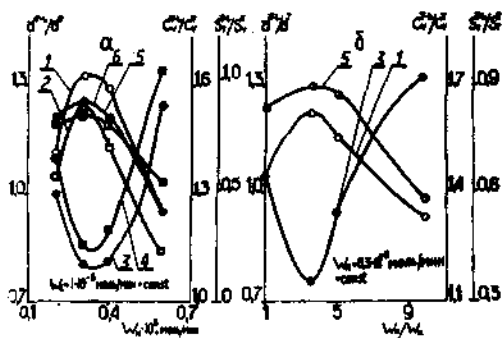


Рис.3. Зависимость дисперсионных характеристик Т- $L_1$ -МК  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{0.96}\text{I}_{0.04}$  и Т- $L_2$ -МК  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{0.96}\text{I}_{0.04}/\text{AgBr}_{0.92}\text{I}_{0.08}$  от начальной скорости подачи реагентов (а) и от соотношения конечной и начальной скоростей подачи реагентов (б). Относительные изменения: 1 - среднего диаметра Т- $L_1$ ; 2 - то же для Т- $L_2$ ; 3 - коэффициента вариации Т- $L_1$ ; 4 - то же для Т- $L_2$ ; 5 - кристаллографической однородности Т- $L_1$ ; 6 - то же для Т- $L_2$

**Физическое созревание эмульсий.** Контролируемая двухструйная кристаллизация (КДК) является очень технологичным способом изготовления эмульсионных МК, однако при получении этим способом Т-МК и Т- $L$ -МК весьма затруднительно достижение высокой степени однородности МК по форме и размеру, а в случае Т- $L$ -МК-и однородности распределения галогенид-ионов ( $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ) в объеме  $L$ -оболочки. Метод физического созревания мелкодисперсных эмульсий (ФС МЗЭ) позволяет устранить некоторые недостатки способа КДК и, кроме того, более глубоко исследовать процессы формирования Т-кристаллов. При ФС МЗЭ протекают процессы оствальдовского созревания, коалесценции и перекристаллизации. На протекание этих процессов оказывают влияние прежде всего факторы,

влияющие на растворимость **галогенидов** серебра: температура, величина  $pBr$  ( $pAg$ ), наличие и концентрация растворителей  $AgNaI$ , концентрация защитного коллоида, **галогенидный** состав, размер и полидисперсность МК эмульсий.

Исходным материалом для получения Т-МК методом ФС МЗЭ являются эмульсии с МК размером менее 0,1 мкм. Для получения сопоставимых результатов при получении Т-МК необходимым является стабильность дисперсионных характеристик МЗЭ во времени. В специальных экспериментах было установлено, что МЗЭ после их синтеза должны подвергаться стабилизации либо путем ФС после кристаллизации при температуре 45-50°C в течение 4-6 часов, либо путем выстаивания при температуре 8-10°C в течение 24-36 часов. После этого они могут быть использованы для получения сопоставимых результатов при формировании Т-МК методом ФС МЗЭ. Концентрация бромид-ионов (величина  $pBr$ ) в системе оказывает значительное влияние на растворимость МК  $AgBr$  и, вследствие этого, на скорость процесса ФС МЗЭ. Как показывают результаты (табл.2), при снижении  $pBr$  наблюдается ускорение процесса формирования Т-МК, что связано с увеличением растворимости  $AgBr$  (уменьшение  $pBr$  с 1,4 до 0,7 приводит к увеличению растворимости почти в 100 раз). Как показывают результаты, и скорость формирования Т-МК, и их дисперсионные и гранулометрические характеристики в значительной мере зависят от размера МК ФЗЭ, что, вероятно, связано со снижением растворимости отдельных МК при увеличении их размеров. Это приводит к замедлению процессов формирования Т-МК и увеличению их среднего эквивалентного диаметра. С увеличением растворимости МК, связанным с уменьшением их размера, процесс формирования Т-МК заметно ускоряется, но одновременно уменьшается кристаллографическая однородность ( $St$ ).



Таблица 2

Влияние  $pBr$  на продолжительность физического созревания  
и дисперсионные характеристики плоских МК

№ п/л	$d_{MK}$ МЗЭ, мкм	$pBr$	Продолжит. процесса, мин.	Т-кристаллы			
				$d, MKM$	$C_v, \%$	$S_T, \%$	$Nn, \%$
1	0,075	0,75	40	5,2	50	90	20
2	—	0,90	75	5,4	55	92	20
3	—	1,20	105	5,0	48	95	30
4	—	1,40	135	4,8	41	96	45
5	—	0,70	60	8,2	42	94	20
6	—	0,80	90	6,6	58	96	20
7	—	1,00	105	5,2	67	96	30

Температура, оказывая существенное влияние на растворимость галогенидов серебра, является одним из факторов, регулирующих эффективность процессов формирования Т-МК при ФС МЗЭ. Результаты изучения влияния температуры на процесс ФС МЗЭ, проводимого при  $pBr = 1,0$ , представлены в табл.3.

Таблица 3

Влияние температуры на продолжительность ФС  
и дисперсионные характеристики кристаллов

№ п/п	$T, ^\circ C$	Продолжит. процесса, мин.	$d, MKM$	$S_T, \%$	$C_v, \%$
1	50	360	12-18	10	—
2	60	200	7,6	96	50
3	70	120	7,0	92	50
4	80	60	6,6	89	45

Если признать, что **коалесценция** является ведущим процессом при образовании зародышей Т-МК и их росте, то тогда следует ожидать, что на эффективность формирования Т-МК значительное влияние должна оказывать концентрация частиц в МЗЭ. Результаты проверки этого предположения представлены в табл.4.

Скорость формирования Т-МК при ФС МЗЭ пропорциональна концентрации частиц в МЗЭ. Особо следует отметить, что изменение дисперсионных характеристик носит выраженный экстремальный характер, что указывает на существование критической концентрации частиц, обеспечивающих превалирующий рост Т-МК без образования новых эффективно растущих зародышей Т-МК. Превышение этой концентрации приводит к тому, что уже сформированные Т-МК не справляются с преобразованием МК МЗЭ в Т-МК в процессе роста, начинают образовываться новые стабильные зародыши Т-МК, растущие параллельно с уже имеющимися Т-кристаллами.

Таблица 4

Влияние концентрации МК МЗЭ на продолжительность процесса

№ п/п	d мк., МЗЭ, мкм	Конц. МК, $\text{л}^{-1} \cdot 10^{-15}$	Продолжит. процесса, мин.	Т-кристаллы		
				d, мкм	$C_v$ , %	$S_T$ , %
1	0,075	0,25	105	4,60	40	98
2	—	1,30	90	4,70	40	98
3	—	4,50	75	5,70	34	98
4	—	9,50	60	6,10	40	98
5	—	13,20	45	5,25	56	95
6	0,100	0,50	100	8,10	37	98
7	—	1,20	80	7,85	42	97
8	—	2,40	60	6,55	58	96
9	—	2,95	60	6,80	52	96

Примечание: постоянные параметры - температура -  $70^{\circ}\text{C}$ ;  $p\text{Br} = 1,1$  и 0,8 для эмульсий с размерами МК 0,075 и 0,1 мкм, соответственно; концентрация желатины 1,5 и 0,7% вес. соответственно для МК размером 0,075 и 0,1 мкм.

Размер МК МЗЭ, как показывают некоторые приведенные выше результаты, оказывает заметное влияние на процесс формирования Т-МК. Для уточнения этого влияния были проведены эксперименты по ФС МЗЭ с различным средним размером МК. Результаты приведены в табл.5. Они показывают, что дисперсионные характеристики получаемых Т-МК определяются в значительной мере размерами МК МЗЭ. Варьируя размеры исходных МК МЗЭ, можно получать эмульсионные Т-МК практически любых нужных размеров.

Таблица.5

Влияние размера МК исходной МЗЭ на дисперсионные характеристики Т-кристаллов

№ п/п	$d_{\text{МК}}, \text{мкм}$	$d_{\text{Т}}, \text{мкм}$	$C_{\text{V}}, \%$	$S_{\text{Т}}, \%$
1	0,041	0,45	40	82
2	0,045	0,60	45	81
3	0,051	0,65	45	90
4	0,058	1,20	40	91
5	0,060	1,25	42	95
6	0,064	2,00	44	88
7	0,075	4,96	40	92
8	0,084	6,10	46	94
9	0,095	8,15	42	93
10	0,100	11,30	47	96
11	0,110	15,20	48	94

Дисперсионная однородность МК МЗЭ также является фактором, в большой мере определяющим дисперсионные характеристики Т-МК и кине-

тику процесса их формирования. В эксперименте подвергались ФС индивидуальные МЗЭ со средним размером МК 00,06; 0,075 и 0,1 мкм и смеси этих эмульсий, взятые в соотношениях:

$$N(0,1) : N(0,06) = 1 : 2,5$$

$$N(0,1) : N(0,075) = 1 : 2,3$$

Результаты приведены в табл.6. Они показывают, что скорость ФС смесей МЗЭ увеличивается, что можно объяснить ускорением **оствалядовского** созревания, облегчающего **коалесцентное** взаимодействие между МК и увеличивающего эффективность образования зародышей Т-МК.

Таблица 6

Дисперсионные характеристики плоских МК, образующихся при перекристаллизации МЗЭ и их смесей

№ п/п	D <sub>МК, мкм</sub>	Продолжит. процесса, мин.	Т-кристаллы		
			d, мкм	C <sub>v</sub> , %	S <sub>T</sub> , %
1	0,060	30	2,10	46	97
2	0,075	45	5,30	51	90
3	0,100	75	6,55	57	96
4	0,075+0,100	45	5,65	48	92
5	0,060+0,100	45	4,20	45	90

**Получение бромидных Т-МК методом ФС МЗЭ.** Для определения возможности и условий формирования Т-Л-МК в процессе ФС МЗЭ были выполнены специальные исследования. Было изучено влияние величины  $p_{Ag}$  на образование Т-МК  $AgBr_{0,96}I_{0,04}$  при ФС МЗЭ такого же состава. Результаты представлены в табл.7 и показывают, что получаемые при ФС Т-МК  $AgBr_{0,96}I_{0,04}$  характеризуются более высокой полидисперсностью и низкой

кристаллографической однородностью, нежели Т-МК AgBr, и формирование их протекает значительно медленнее при прочих равных условиях. Поверхность МК МЗЭ обогащена иодидом, что приводит к замедлению остwaldовского созревания и, как следствие, к уменьшению скорости коалесценции, результатом чего является уменьшение эффективности образования зародышей Т-МК и их роста. В общем же, при формировании бромидных Т-МК соблюдаются те же закономерности, что и в случае ФС МЗЭ бромида серебра.

Таблица 7

Влияние  $p_{Ag}$  на продолжительность процесса ФС и дисперсионные характеристики образующихся Т-кристаллов  $AgBr_{0,96}I_{0,04}$

№ п/п	D МК МЗЭ, мкм	$p_{Ag}$	Время процесса, мин.	Т-кристаллы		
				d, мкм	$C_V$ , %	$S_T$ , %
1	0,08	9,9	120	6,6	60	87
2	—	10,0	105	7,2	62	86
3	—	10,2	75	7,4	55	95
4	—	10,4	45	6,9	61	93
5	—	10,5	30	6,2	56	87
6	—	10,6	30	6,2	58	86

Влияние величины  $p_{Ag}$  на формирование L-оболочки на Т-МК AgBr представлено в табл.8. Следует отметить, что скорость ее формирования существенно выше скорости образования Т-МК из МЗЭ того же состава, что вполне объяснимо, так как снижение растворимости МК МЗЭ вследствие обогащения их поверхности иодидом компенсируется тем, что стадия образования зародыша Т-МК в данном случае отсутствует, и происходит только рост уже имеющихся в системе Т-МК. Лимитирующей же стадией в процессе формирования Т-МК является именно стадия образования зародышей.

дышей Т-МК [2,3].

### **Получение хлоридосодержащих Т-МК методом ФС МЗЭ.**

Получение способом КДК Т-МК с большим содержанием  $\text{AgCl}$  в  $\text{AgBr}$  возможно только в присутствии некоторых модификаторов роста. Нами была предпринята попытка получения таких МК в отсутствии модификаторов роста способом ФС МЗЭ. Учитывая преимущественно коалесцентный механизм образования и роста Т-МК и важность при этом габитуса участвующих в коалесценции МК, для исследований были изготовлены МЗЭ  $\text{AgCl}(\text{Br})$  с гомогенным распределением галогенидов и концентрацией  $\text{AgBr}$  от 30 до 70 мольн.% и эмульсии типа ядро-оболочка  $\text{AgCl}/\text{AgBr}$  с общим содержанием  $\text{AgBr}$  от 30 до 50 мольн.%.

Таблица 8

Влияние величины  $p\text{Ag}$  на дисперсионные характеристики

Т-Л- кристаллов  $\text{AgBr} / \text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$

№ п/п	$p\text{Ag}$	Время ФС, мин.	$d$ , мкм	$C_v$ , %	$S_T$ , %	$N_h$ , %
1	9,7	45	3,8	48	92	78
2	9,9	30	4,0	46	98	83
3	10,1	30	3,8	50	94	70
4	10,3	30	3,6	56	88	61

В обоих типах МЗЭ увеличение содержания  $\text{AgBr}$  приводит к увеличению «октаэдричности» МК. ФС таких эмульсий приводит к получению Т-МК  $\text{AgCl}(\text{Br})$ . Эффективность образования Т-МК возрастает с увеличением содержания в них  $\text{AgBr}$  и зависит, как и в случае Т-МК  $\text{AgBr}$ , в основном от величины  $p\text{Br}$  и температуры процесса. Кристаллографическая однородность ( $S_T$ ) при этом достигает величин вполне сопоставимых с таковыми для Т-МК  $\text{AgBr}$  (рис.4).

При ФС МЗЭ  $\text{AgCl}$  были получены Т-МК прямоугольной формы с размером ребра 3-5 мкм. На эффективность образования (оцениваемой по

величине  $ST$ ) Т-МК сильное влияние оказывает величина  $pAg$  процесса. При  $pAg = 6 \div 6,5$  получают единичные Т-МК, при увеличении  $pAg$  до 7,5 выход Т-МК достигает величины, приближающейся к 100% с одновременным уменьшением их размеров (рис.5, 6).

Представленные результаты позволяют говорить о том, что образование и рост Т-МК и в случае хлорида серебра осуществляется посредством анизотропной коалесценции исходных мелких МК.

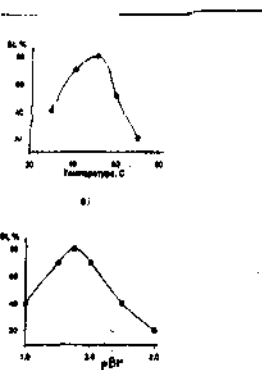


Рис.4. Влияние параметров процесса ФС МК с гомогенным распределением галогенид-ионов на кристаллографическую однородность Т-МК  $AgBr_{0,7}Cl_{0,3}$ .

При диффузионном механизме роста кристаллов следовало бы ожидать увеличения размеров МК и уменьшения выхода Т-МК с увеличением  $pAg$  вследствие увеличения растворимости галогенида серебра. Полученные же результаты указывают на то, что с увеличением  $pAg$  увеличивается эффективность коалесценции, увеличивается количество Т-МК, что в свою очередь ведет к уменьшению их среднего размера.

**Влияние растворителей - комплексообразователей** на процессы формирования Т-МК AgNaI при ФС МЗЭ было изучено для МЗЭ AgBr. В качестве базового растворителя-комплексообразователя для исследований использовали роданид калия. При его добавлении в эмульсию в количестве  $1 - 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л Т-МК AgBr с высокой скоростью (время ФС не более 45 мин) получаются даже при  $pBr = 2,5$ .

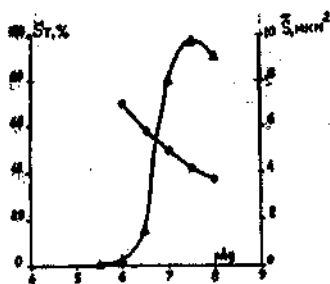


Рис.5. Зависимость дисперсионных характеристик Т-МК AgCl от  $pAg$  процесса ФС МЗЭ (○ -  $S_t$ ; ● -  $S$ ).

Особо следует отметить, что степень гексагональности и кристаллографическая однородность достигают почти 100% (рис.7). При ФС МЗЭ AgBr без роданида калия образование Т-МК практически не происходит уже при  $pBr = 1,8 \div 2,0$ .

Бликие результаты были получены при проведении ФС МЗЭ бромида серебра в присутствии сульфата натрия и аргинина. Лиганды, образующие с ионами серебра прочные комплексы, способствуют формированию внутри популяции МК фракций, отличающихся по ионному составу граней от исходных. Они растворяют поверхность, состоящую из ионов серебра, связывая их в комплексы. При этом формируются грани, состоящие из ионов



брома. Такие МК способны к коалесценции с исходными МК или с боковыми гранями Т-МК, имеющими такой же ионный состав.

На основании всего комплекса исследований процессов формирования Т-МК  $\text{AgNaI}$  предложена концепция механизма образования и роста Т-кристаллов галогенидов серебра.

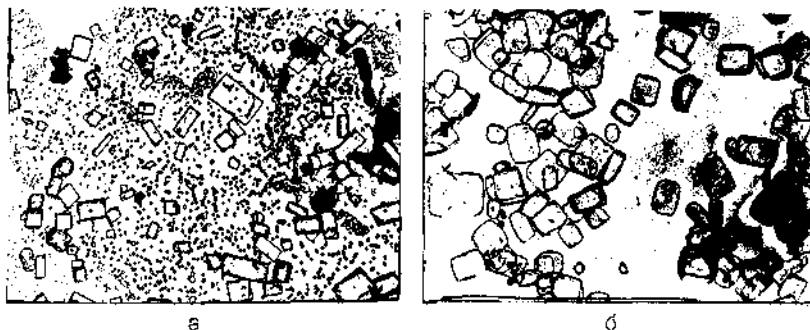


Рис.6. Микрофотографии угольных реплик Т-МК  $\text{AgCl}$ , полученных при: а –  $p\text{Ag}=6,5$ ; б –  $p\text{Ag}=7,5$ .

При формировании Т-кристаллов  $\text{AgNaI}$  можно достаточно определенно выделить три стадии: 1. Зародышеобразование; 2. Превращение агрегата-зародыша в Т-кристалл; 3. Рост Т-кристалла.

Наиболее вероятным путем образования частицы, способной к анизотропному росту, является процесс коалесценции. Коалесценция двух частиц становится возможной, когда отсутствуют энергетические и стерические препятствия к сближению и агломерации частиц. Эти условия являются необходимыми, но не достаточными. Дополнительным условием является наличие движущей силы, приводящей к ориентированной

коалесценции. В случае МК, находящихся в растворе, этой силой может быть только кулоновское взаимодействие. Для такого взаимодействия необходимы условия, обеспечивающие возникновение частиц с разноименно заряженными поверхностями.

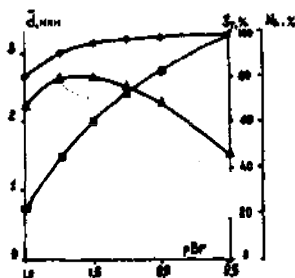


Рис.7. Влияние  $pBr$  на дисперсионные характеристики Т-МК, полученных при ФС МЗЭ в присутствии  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л KSCN (□ -  $d$ ; • -  $S$ ; Δ -  $N$ )

Наиболее выгодные условия для коалесценции двух МК существуют у МК октаэдрической огранки, так как грани таких МК состоят из ионов одного вида ( $Br^-$  или  $Ag^+$ ). Для образования зародыша Т-кристалла необходимым является наличие двух частиц с огранкой  $[111]$ , но различающихся по составу граней, т.е. чтобы поверхность одного МК состояла из ионов  $Br^-$ , а другого - из ионов  $Ag^+$ . В этом случае возможна коалесценция МК по грани с образованием единой частицы без протяженного внутреннего дефекта, но обладающей так называемой «входящей структурой». Образование разноименно заряженных МК происходит вследствие протекания **оствальдовского** созревания, так как в популяции МК всегда имеются МК разного размера, и вследствие эффективного образо-

вания комплексов типа  $[\text{Ag Br}]^{1-n}$ . Т.е. образование входящих структур является результатом коалесценции двух октаэдров как следствие их геометрической формы. Таким образом, формируется частица, являющаяся зародышем Т-кристалла, способная к анизотропному латеральному росту. На рис.8 представлена схема образования зародыша Т-кристалла.

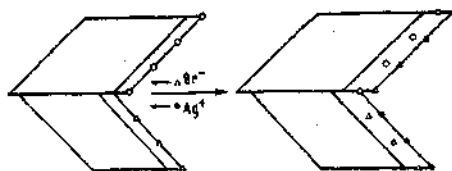


Рис.8. Схема анизотропного ионного роста зародыша Т-МК

Дальнейший рост образовавшегося Т-кристалла может протекать по коалесцентному (аналогичному образованию первичного зародыша) или ионно-диффузионному механизмам, возможны также их комбинации с той или иной долей участия этих механизмов.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию взаимосвязей между составом, строением Т-Л-МК  $\text{AgBr}/\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$  и фотографическими свойствами эмульсионных слоев на их основе. Строение и состав МК оказывает влияние на все, связанные с получением фотографического изображения, процессы, начиная с образования центров чувствительности (ЦЧ) при ХС и кончая получением видимого изображения при химико-фотографической обработке (ХФО) экспонированного материала.

**Влияние состава и строения кристаллов на процесс образования фотолитического серебра.** В МК сложного строения, состоящих из двух или более отличающихся по галогенидному составу областей, может, при

соответствующем подборе составов контактирующих фаз, осуществляться пространственное разделение зарядов. В случае Т-Л – МК, ядро которых состоит из бромида серебра, а оболочка из бромидида, при экспонировании активным светом происходит направленная трансляция фотоиндуцированных носителей заряда (ФИНЗ) – фотоэлектроны транслируются из обогащенной иодидом оболочки на ядро  $\text{AgBr}$ , фотодырки – в обратном направлении [4-6]. Этим обеспечивается увеличение степени концентрирования фотолитического серебра, вследствие чего фотографическая чувствительность таких МК в несколько раз превышает светочувствительность моногалогенидных МК.

На эффективность концентрирования фотолитического серебра в таких “гетероконтактных” фотографических элементах большое влияние оказывает градиент концентраций иодида в бромиде серебра. В эксперименте, заключающемся в засветке препаратов Т-Л–МК с различным содержанием иодида в оболочке, было установлено, что устойчивая трансляция ФИНЗ (определяемая по эффективности концентрирования фотолитического серебра) начинается при градиенте концентраций иодида в  $\text{AgBr(I)}$ , равном 2 мольн.%. На рис.9 представлены микрофотографии Т-Л–МК, подвергнутых экспонированию светом.

Эффективность концентрирования фотолитического серебра в Т-Л-МК зависит также и от размера оболочки. При автодекорировании фоновой засветкой препаратов Т-Л-МК с различными размерами Л–оболочки, содержащей 4 мольн.% иодида в бромиде серебра, установлено, что максимальная толщина такой оболочки не должна превышать 1,5 мкм. При увеличении оболочки сверх этой величины наблюдается отложение фотолитического серебра на поверхности оболочки и по боковым граням Т-Л-МК (рис.10).



Рис.9. Микрофотографии Т-Л-МК. Ядро AgBr, оболочка : а -  $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ ; б -  $\text{AgBr}_{0,98}\text{I}_{0,02}$



Рис.10. Микрофотографии Т-Л-МК с L-оболочками различной величины: а - 0,5 мкм; б - 1,5 мкм; в - 2,0 мкм

Соотношение размеров ядра и оболочки Т-Л-МК фотографических эмульсий существенным образом влияет на фотографические свойства эмульсионных слоев на их основе. На рис.11 приведены зависимости фотографических характеристик от соотношения массы ядер и массы кристаллов ( $K_m$ ) для абсолютных и приведенных ( $S_{пр.} = S/K_m$ ;  $\gamma_{пр.} = \gamma/K_m$ ;  $D_{макс.прив.} = D_{макс.}/K_m$ ). Экстремальная зависимость величины светочув-

ствительности от  $K_m$  и различный ход зависимостей  $\gamma$  и  $D_{\max}$ , для абсолютных и приведенных величин объясняется спецификой проявления таких МК. Эффективно проявляется в этих МК бромидное ядро, L-оболочка же проявляется в меньшей степени.

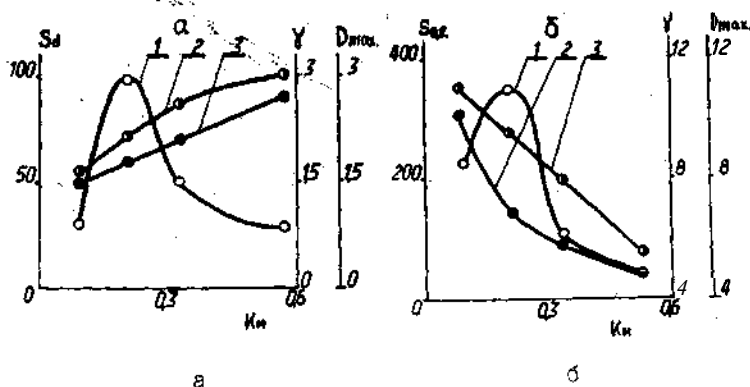


Рис.11. Зависимость сенситометрических характеристик Т-Л-МК от соотношения массы ядер к массе Т-Л-МК ( $K_m$ ): 1 -  $S_d$ ; 2 -  $\gamma$ ; 3 -  $D_{\max}$ ; а - для абсолютных величин; б - для приведенных величин

**Проявление Т-Л-МК** вследствие их сложного строения и состава отличается от проявления обычных МК AgHal.

На рис.12 представлены электронные микрофотографии угольных реплик Т-Л-МК, проявленных в проявителе УП-2, на которых отчетливо видно различие в степени проявления ядра и L-оболочек кристаллов. Очевидно, что Т-Л-МК AgBr/ AgBr(I) начинают проявляться с ядра AgBr; при проявлении же L-оболочки, содержащей иодид, протекает процесс конверсии поверхности выделяющимися при проявлении ионами иода до достижения такой концентрации иодида в AgBr(I), при которой проявление становится затруднительным.

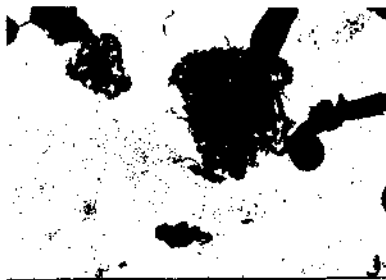


Рис.12. Микрофотография угольной реплики Т-Л-МК, подвергнутых химико-фотографической обработке

Наличие иодид-ионов в проявляющем растворе может вызвать полную конверсию  $\text{AgBr(I)}$  в  $\alpha\text{-AgI}$ , что и было установлено рентгено-фазовым анализом эмульсионных слоев, проявленных в проявителе УП-2 с добавкой иодида калия (рис.13). Увеличение содержания иодида в бромиде серебра ведет к сокращению количества проявленного серебра вследствие ингибирования проявления, механизм которого заключается в конверсии бромида серебра в иодид серебра, низкая растворимость которого служит причиной чрезвычайно низкой скорости проявления МК.

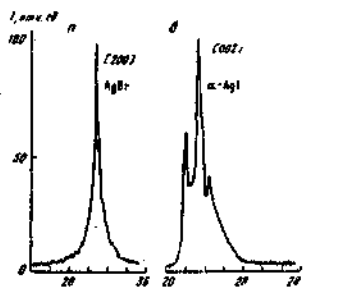


Рис.13. Дифрактограммы эмульсионных слоев МК  $\text{AgBr}$  до (а) и после (б) химико-фотографической обработки с использованием проявителя УП-2 с добавкой 0,1 моль/л  $\text{KI}$

**Химическая сенсibilизация** эмульсий с Т-Л-МК также имеет характер, отличный от ХС обычных МК галогенидов серебра. Во-первых, оптимальные концентрации тиосульфата натрия при сернистой ХС в 3-5 раз меньше по сравнению с ХС Т-МК бромида серебра. Во-вторых, введение роданида калия в эмульсию при сернисто-золотой ХС приводит не только к ускорению, но и 1,5-2-х кратному увеличению светочувствительности. Очевидно, что сернистая ХС протекает преимущественно на ядре Т-Л-МК, т.е. также способствует концентрированию фотоэлектронов и СИ на ядре. Роданид калия же обеспечивает более эффективное образование ЦЧ, в том числе и на оболочке МК.

В исследовании процессов образования сульфида серебра на поверхности эмульсионных МК при ХС показано, что наличие иодида в бромиде серебра Т-МК приводит к уменьшению образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  до следовых количеств. Несмотря на это, светочувствительность эмульсий значительноувеличивается (табл.9).

Таблица 9

Влияние галогенидного состава Т-МК  $\text{AgHal}$  на сенситометрические характеристики и степень превращения тиосульфата в сульфид

№ п/п	СТ, моль%	С $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ М/Маг	Время созр., час	$\text{S}_{0,85}$ опт.	Do	$\gamma$ опт.	D мах.	Опт. превр. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , %	% мах. превр. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , %
1	4,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,0	60	0,13	1,5	1,7	—	—
2	0,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,0	90	0,20	2,5	3,0	30	60
3	0,0-Тя; 4,0-Л1	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,0	68	0,10	1,8	2,3	—	20



В оптимуме ХС  $\text{Ag}_2\text{S}$  потенциометрическим титрованием не обнаруживается в эмульсиях Т-МК  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgBr/AgBr(I)}$ , в отличие от эмульсии с Т-МК  $\text{AgBr}$ . После 3-х часов ХС на МК  $\text{AgBr/AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,4}$  определяется заметное количество  $\text{Ag}_2\text{S}$ , на Т-МК  $\text{AgBr(I)}$  же превращение  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$  обнаружить не удастся. Т.е. Т-Л-МК по степени превращения тиосульфата натрия в сульфид серебра занимают промежуточное положение между Т-МК  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgBr(I)}$ . Сернистая сенсibilизация протекает преимущественно на границе раздела между ядром и оболочкой Т-Л-МК, и значительная часть  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  не принимает участия в образовании центров чувствительности.

**Влияние ионов  $\text{Cd(II)}$  на фотографические свойства эмульсий с Т-Л-МК.** Известно, что введение в состав МК  $\text{AgHal}$  катионов некоторых металлов иногда приводит к увеличению светочувствительности. Нами исследовано влияние ионов  $\text{Cd(II)}$  (известно, что эти ионы способствуют возникновению дырочно-акцепторных центров [7]) на эффективность фото-процесса в Т - Л - МК. Ионы  $\text{Cd(II)}$  в различных концентрациях (рис.14) вводились в Т-МК с близкими дисперсионными характеристиками на разных стадиях процесса кристаллизации с целью локализации их в том или ином месте МК.

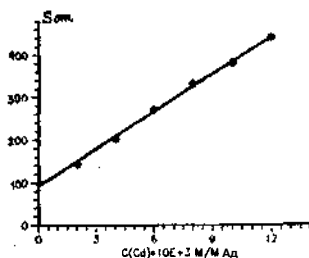


Рис.14. Влияние концентрации ионов кадмия на светочувствительность эмульсионных слоев с Т-Л-МК

После оптимальной ХС эмульсий определялись их сенситометрические характеристики. Результаты этого эксперимента, представленные в табл.10, показывают, что наибольший эффект от введения ионов  $\text{Cd(II)}$  наблюдается для Т - L - МК, причем эти МК очень чувствительны к месту локализации ионов  $\text{Cd(II)}$ . Высшая светочувствительность была получена при введении примесных ионов в зону контакта Т-ядра и L-оболочки, что с большей долей вероятности позволяет предположить, что ионы  $\text{Cd(II)}$  способствуют увеличению эффективности трансляции  $\Phi\text{ИНЗ}$  между фазами путем увеличения эффективности акцептирования фотодырок, облегчая тем самым образование устойчивых центров светочувствительности.

Таблица 10

Сенситометрические характеристики эмульсий с Т-МК различного состава и строения

N п/п	Фотографические характеристики, Состав МК	$S_{0,85}$	$D_0$	$D_{\max}$	Примечания
1	AgBr/AgBr(I)	250	0,12	2,5	
2	AgBr/Ag(Br,I)Cd	200	0,15	2,3	Cd введен после кристал.
2а	AgBr/Ag(Br,I)Cd	Фотог рафич.	Почер нения	нет	Cd введен перед поливом
3	Ag(Cd)Br/Ag(Br,I)	100	0,11	2,5	
4	AgBr/Cd/Ag(Br,I)	400	0,12	4,0	
5	Ag(Cd)Br/Ag(Cd) (Br,I)	250	0,12	2,5	
6	AgBr	100	0,13	3,2	
7	Ag(Cd)Br	120	0,13	3,3	
8	AgBr <sub>0,96</sub> I <sub>0,04</sub>	140	0,13	2,2	
9	Ag(Cd)Br <sub>0,96</sub> I <sub>0,04</sub>	190	0,13	2,6	

Косвенно на справедливость такой интерпретации указывает также изменение вида характеристических кривых: для эмульсий Т- L- МК с ионами  $\text{Cd(II)}$  характерно отсутствие участка соляризации (рис.15), наличие которого связано, в том числе, и с разрушением ЦСИ фотодырками.

**В ПЯТОЙ ГЛАВЕ** рассмотрены некоторые свойства эмульсий с Т-МК сложного галогенидного состава и строения в аспекте **практического** использования в современных фотоматериалах. Особенности формирования ЦСИ и видимого изображения в эмульсионных *слоях* с Т-L-МК  $\text{AgBr/AgBr(I)}$  делают предпочтительным их использование для изготовления фотоматериалов с уменьшенным содержанием серебра и высокими светочувствительностью и разрешающей способностью, например, пленок для медицинской рентгенографии.

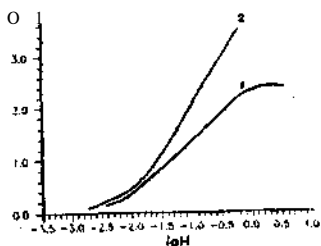


Рис.15. Характеристические кривые: 1- эмульсия с МК  $\text{AgBr/AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ ; 2 - эмульсия с МК  $\text{AgBr/Ag(Cd)/Br}_{0,96}\text{I}_{0,04}$

Однако для Т-L-МК существует возможность снижения светочувствительности вследствие особенности их строения - открытой границы раздела фаз различного галогенидного состава, что делает возможным протекание процессов поверхностной перекристаллизации и изменение галогенидного состава поверхности на больших плоскостях Т-L- МК. Кроме этого,

существует еще один важный аспект проблемы снижения светочувствительности - кристаллографическая однородность эмульсий. Кристаллы различной морфологии подвергаются ХС в неравной степени за одно и то же время. Процессы формирования центров светочувствительности на поверхностях, ограниченных разными кристаллографическими плоскостями, протекают различно. Вследствие этого наличие в эмульсии наряду с Т-Л- МК кристаллов иной морфологии может оказывать существенное влияние на процессы формирования фотографических характеристик при ХС.

Влияние этих двух, основных, по-нашему мнению, факторов возможного снижения фотографических характеристик было изучено. Для исследования влияния морфологии МК эмульсий на светочувствительность были изготовлены эмульсии с различными МК (Т-Л- МК, двойниковые МК, МК октаэдрического габитуса). Эти эмульсии подвергались ХС как индивидуально, так и в различных сочетаниях друг с другом. В результате было установлено, что наибольшая светочувствительность достигается для эмульсии с Т-Л-МК, полученными методом ФС МЗЭ и имеющими кристаллографическую однородность, близкую к 100%. Эмульсии с Т-Л-МК, полученные методом КДК, обладают меньшей на 30% светочувствительностью, равной светочувствительности модельной смеси, состоящей из 75% Т-Л- МК, полученных при ФС МЗЭ и 25% двойниковых МК. Наличие в смеси с Т-Л- МК 25% октаэдрических МК со средним размером 0,3 мкм также снижает достигаемую светочувствительность примерно на  $1/3$ , причем необходимое количество сенсibilизаторов увеличивается на два порядка при одновременном значительном увеличении времени ХС. Изометрические (октаэдры) МК не оказывают влияния на скорость ХС и не ухудшают сенситометрических характеристик лишь в случае, когда их количество в эмульсии не превышает 5% по массе галогенида серебра.

Таким образом, образующиеся при синтезе фотографической эмульсии

методом КДК МК различной морфологии вызывают неравномерность ХС, снижая тем самым уровень светочувствительности, а наличие двойниковых форм МК приводит, наряду с этим, к существенному снижению вуале-стойкости эмульсий.

При изучении эмульсионных слоев с Т-Л-МК было обнаружено необычное свойство таких слоев - аномально высокое уменьшение светочувствительности при высушивании после ХС и полива на подложку, достигающее величины 200%. Подробное исследование этого феномена показало, что причиной являются необратимые изменения поверхности Т-Л-МК вследствие протекания поверхностной перекристаллизации особенно в присутствии KSCN, являющегося необходимой добавкой ХС. При высушивании эмульсионного слоя наблюдается конверсия галогенидного состава Т-ядра - поверхность его обогащается иодидом серебра, что приводит к сильному снижению светочувствительности.

Для предотвращения или ослабления перекристаллизации необходим стабилизатор, прочно адсорбирующийся на поверхности галогенида серебра. Широко используемые в фотографических эмульсиях стабилизаторы тетраазиинден (ТАИ, Ста-соль) и его производные не соответствуют этому требованию. Поэтому для стабилизации поверхности Т-Л- МК был выбран 1-фенил-5-меркаптотетразол (ФМТ), находящий применение как антивуалент в некоторых проявляющих растворах. Установлено, что ФМТ является весьма эффективным стабилизатором для Т-Л-МК - при его использовании светочувствительность при высушивании слоя снижается на 0-30%, тогда как при использовании традиционного ТАИ это снижение составляет 50-150%.

Одной из основных задач стабилизации является сохранение свойств фотоматериала в процессе хранения. Экспериментально исследовано стабилизирующее действие ФМТ и ТАИ при различных условиях хранения эмульсионного слоя без защитного покрытия. Результаты, приведенные в табл. 11,

показывают высокую эффективность ФМТ как стабилизатора фотографических характеристик (в табл.11 не приведены результаты исследования ТАИ, т.к. в присутствии ТАИ в интервале концентраций от 0 до  $7 \cdot 10^{-7}$  моль/моль Ag, после 20-часового выдерживания при 100% влажности, оптическая плотность вуали достигала 0,7-1,5, что делало невозможным достоверное определение сенситометрических характеристик).

Таблица 11

Влияние ФМТ на сохраняемость фотосвойств эмульсионных слоев с Т-Л-МК (характеристики слоя, хранившегося 56 ч. при 18°C -  $S^I$ ,  $D_0^I, \lambda^I$ , 20 ч. при 20°C и влажности 100% -  $S^{II}$ ,  $D_0^{II}, \lambda^{II}$ )

$C_{\text{ФМТ}} \cdot 10^5$ моль/ моль Ag	$S^I_{0,85}$	$D_0^I$	$\lambda^I$	$S^{II}_{0,85}$	$D_0^{II}$	$\lambda^{II}$
-	200	0,35	1,2	60	1,1	1,0
2,5	200	0,2	1,5	ПО	0,4	1,4
5,0	180	0,08	2,4	120	0,08	2,4
7,5	130	0,07	2,8	90	0,07	2,8
10,0	90	0,07	2,9	75	0,07	2,9

Процесс изготовления фотоматериалов заканчивается поливом эмульсии на основу. После ХС расплавленная эмульсия выдерживается в термостате в течение 3-4 часов, включая время полива. За это время могут значительно измениться фотографические характеристики эмульсии. Экспериментально установлено, что использование в качестве стабилизатора ФМТ обеспечивает и в этом случае высокую стабильность фотографических характеристик по сравнению с ТАИ (Ста-соль) (таб.12).

Таблица 12

Изменение фотографических свойств эмульсий с Т-Л-МК при выдерживании при  $T = 40^{\circ}\text{C}$  ( $d=2,3\text{мкм}$ ;  $C_v=55\%$ ;  $S_T=98\%$ )

После ХС	Стабилизатор ФМТ			Стабилизатор СТА-соль		
	$S_{0,2}$	$S_{0,85}$	$D_0$	$S_{0,2}$	$S_{0,85}$	$D_0$
0	95	250	0,2	65	180	0,18
1	95	230	0,21	40	160	0,24
2	90	240	0,2	30	140	0,3
3	85	240	0,2	25	90	0,42

Направленная трансляция ФИНЗ может осуществляться и в гетероконтактных МК состава  $\text{AgBr} / \text{AgCl}$ . Эмульсионные слои с такими МК будут иметь более высокую светочувствительность по сравнению со слоями, содержащими МК  $\text{AgBr}(\text{Cl})$  с гомогенным распределением галогенид-ионов. Были исследованы сенситометрические характеристики эмульсий с Т-кристаллами  $\text{AgBr} / \text{AgCl}$  с молярным соотношением  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$ , равным 7:3, и средним эквивалентным диаметром 1,5 мкм. Эмульсионные слои были изготовлены в двух вариантах: с добавлением различных количеств водорастворимой пурпурной цветообразующей компонентой (ЦОК) П-6 и без ЦОК. Концентрация серебра в эмульсионном слое составляла  $1\text{г/м}^2$ . После экспонирования эмульсионные слои проявляли в проявителе, используемом при ХФО по процессу С-41 и в черно-белом проявителе D-19.

Основные результаты представлены в табл.13.

Сенситометрические характеристики бромидохлоридных  
фотографических эмульсий

Тип эмульсии	Проявитель	Моль ЦОК на моль Ag	Время проявления	Do	*D <sub>макс</sub>	S 0,2
AgBr/ AgCl	C-41	—	6,0	0,01	0,3	0,6
AgBr/ AgCl	C-41	1/6	6,0	0,01	2,0	30,0
AgBr/ AgCl	C-41	1/3	6,0	0,01	2,5	35,0
AgBr/ AgCl	C-41	1/6	15,0	0,03	2,7	36,0
AgBr/ AgCl	D-19	1/6	6,0	0,05	1,0	10,0
AgBr <sub>0,7</sub> / AgCl <sub>0,3</sub>	C-41	—	6,0	0,03	0,5	1,2
	C-41	1/6	6,0	0,06	1,3	20,0

Эмульсии с Т-МК AgBr/AgCl и AgBr<sub>0,7</sub>Cl<sub>0,3</sub> в отсутствие ЦОК при обработке в «проявителе С-41» имеют невысокую оптическую плотность черно-белого изображения и светочувствительность. Светочувствительность многократно увеличивается при введении в эмульсию ЦОК. Увеличение цветной оптической плотности указывает на то, что, несмотря на малую оптическую плотность черно-белого изображения, количество проявленного серебра достаточно велико. Малая оптическая плотность при значительном количестве проявленного серебра указывает на то, что структура проявленного серебра в случае кристаллов AgBr/AgCl отличается от таковой для МК AgBr. При проявлении МК AgBr образуются длинные тонкие нити металлического серебра, создающие высокую оптическую плотность, проявления же МК AgBr/AgCl приводит к образованию толстых коротких нитей металлического серебра, создающих значительно меньшую оптическую плотность почернения. Процесс проявления эмульсионных слоев с МК AgBr/AgCl протекает с высокой скоростью. При температуре 24°C



проявление практически завершается за 6 минут, в то же время проявление эмульсионных слоев с **МК AgBr** в аналогичных условиях длится **15-18 минут**. Уровень светочувствительности, определяемый для красочного изображения, получаемого на слое с **Т-МК AgBr/AgCl**, почти в 2 раза превышает аналогичный показатель для **Т-МК AgBr<sub>0,7</sub>Cl<sub>0,3</sub>**. Такое увеличение светочувствительности, скорее всего, указывает на осуществление в **МК AgBr/AgCl** процессов разделения **ФИНЗ** как и в **Т-МК AgBr/AgBr(I)**.

Измерение оптических плотностей проводилось в проходящем свете. И при этом получены высокие оптические плотности, превосходящие необходимые для получения качественного цветного фотографического изображения. При изготовлении же фотобумаг нанос серебра необходимо уменьшить в 3-5 раз, т.е. до величины **0,2-0,3г/м<sup>2</sup>**.

## **ВЫВОДЫ**

1. Установлено, что фотографические эмульсии с **Т-кристаллами AgBr** с латеральными оболочками **AgBr(I) (Т-L-МК AgBr/AgBr(I))**, задаваемой величины, с коэффициентом вариации по размерам до 60% и среднего размера до **10мкм**, содержащими до **16** мольн. % иодида, могут быть получены методом контролируемой двухструйной кристаллизации, осуществляемой путем одновременной подачи в кристаллизатор с водно-желатиновым раствором растворов **AgNO<sub>3</sub>, KBr** и **KBr**, содержащего до 16 мольн. % иодида калия, при скорости от **0,5·10<sup>-3</sup>** до **1,5·10<sup>-3</sup>** моль **реагента/мин·литр** реакционного объема. Впервые получены данные о влиянии на дисперсионные и гранулометрические характеристики **Т-L-МК** условий их получения (**pAg**, концентраций реагентов, скоростей подачи, условий смешения, температуры).

2. Экспериментально установлено, что **гранулометрически** однородные эмульсии с **Т-МК**, имеющими заданные средний размер (от 0,5 до 15 мкм) и коэффициент вариации по размерам (не более 50%) могут быть получены

при выдерживании мелкозернистых эмульсий с МК октаэдрической огранки размером от 0,04 до 0,15 мкм в течение от 15 до 60 минут при температуре 50-80°C, рBr от 0,9 до 2,5 и при введении в систему растворителей AgHal. Впервые показано, что дисперсионными характеристиками получаемых этим способом эмульсий можно управлять, изменяя дисперсионные характеристики мелкозернистых эмульсий и условия их физического созревания; установлена возможность получения этим способом эмульсий с Т-МК, имеющими латеральные оболочки AgBr(I) задаваемого размера.

3. Впервые экспериментально установлены условия получения Т-МК AgCl методом физического созревания мелкозернистых эмульсий и показано определяющее влияние на гранулометрические характеристики величины рAg процесса физического созревания.

4. Впервые получены данные о влиянии на химическую сенсibilизацию фотографических эмульсий с Т-Л-МК AgBr/AgBr(I) гранулометрической однородности эмульсий и состава оболочки. Показано, что в отличие от эмульсий с Т-МК AgBr наибольший прирост светочувствительности достигается при уменьшении в 10-15 раз количества сернистого сенсibilизатора и проведении сенсibilизации в присутствии тиоцианата калия.

5. Экспериментально обнаружено, что эффективность концентрирования фотолитического серебра и светочувствительность эмульсий с Т-Л-МК AgBr/AgBr(I) зависит от содержания иодида в оболочке и величины оболочки, причем наибольший эффект достигается при толщине оболочки 0,5 мкм и содержании иодида в ней 4-6 мольн. %.

6. Установлено, что при проявлении фотографических слоев с Т-Л-МК AgBr/AgBr(I) серебро изображения формируется преимущественно на ядрах Т-Л-МК, причем степень проявления МК зависит от содержания иодида в латеральной оболочке.

7. Впервые получены экспериментальные данные о влиянии на

светочувствительность фотографических эмульсионных слоев с Т-Л-МК AgBr/AgBr(I) ионов кадмия и условий их введения. Установлено, что введение в область контакта ядра и оболочки ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в концентрации  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  моль/на 1 моль серебра увеличивает эффективность образования фотолитического серебра и обеспечивает рост светочувствительности в 2-2,5 раза.

8. Разработаны методы синтеза фотографических эмульсий для пленок для медицинской рентгенографии и цветных фотобумаг. Полученные этими методами эмульсии **позволяют** при увеличении чувствительности в 1,5-2 раза снизить содержание серебра в эмульсионном слое на 30-50%. Способы синтеза новых фотографических эмульсий защищены патентами РФ №2022377 и №2047207.

### Список цитируемой литературы

1. Бреслав Ю.А., Пейсахов В.В., Каплун Л.Я. Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра //Успехи научной фотографии. 1986. Т.24. С.5-46.
2. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А., Титов Ф.В. Феноменологическая модель образования и роста плоских кристаллов галогенидов серебра.// ЖниПФ. 1999. Т.44. №2.С.3-11.
3. Antoniadis M.G., Wey J.S. The Effect of Coalescence on AgBr Tabular Grain Formation.//J.Imag.Sci. 1995. V.39. №4. P.321-331.
4. Granzer F., Pischel B. Electronic and Ionic Properties of Phase Boundaries in Silver Halides. //J. of the Society of Photographic Science and Technology of Japan. 1990. V.53. №2. P.148-157.
5. Кагакин Е.И., Бреслав Ю.А., Ларичев Т.А. Плоские кристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. Организация фотопроцесса в гетероконтактных фотографических элементах // ЖниПФ. 1992. Т.37. №2.

С. 124-128.

6. Колесников Л.В., Милешин И.В., Звиденцова Н.С. фотоэмиссионные свойства однородных и композиционных микрокристаллов галогенидов серебра // **ЖНиПФ**. 1999. Т.44. №5. С.11-18.

7. Spoonhower J.P., Marchetti A.P. Trapperd Holes in Silver Halides// **J.Phys.Chem.Solid**. 1990. V.51. №7. P.793-804.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Кагакин Е.И., Спирина Ю.Р., Звиденцова Н.С. Особенности химико-фотографической обработки композиционных МК-галогенидов серебра. // Тез. докл. на Всесоюзной конф. «Кинофототехника». М., 1990.
2. Кагакин Е.И., Мохов А.И. О влиянии галогенидного состава на растворимость **AgHal** // Тез. докл. на Всесоюзной конф. «Фотохимич. и фотофизич. процессы в галогенидах серебра». Черноголовка, 1991.
3. Кагакин Е.И., Бреслав Ю.А., Мохов А.И., Ларичев Т.А. Плоские микрокристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. Синтез Т-L-кристаллов // **ЖН и ПФ и К** 1991. Т.36. №5. С.7.
4. Кагакин Е.И., Бреслав Ю.А., Ларичев Т.А. Плоские микрокристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. Организация фотопроцесса в гетероконтактных фотографических элементах // **ЖН и ПФ и К**. 1992. Т.39. №2. С.4,5.
5. Кагакин Е.И., Спирина Ю.Р. проявляемость фотографических эмульсий **AgHal** с микрокристаллами сложного строения и состава // **ЖН и ПФ**. 1993. Т.37. №5. С.6.
6. Спирина Ю.Р., Кагакин Е.И., Москинов В.А., Никонова Г.И. Влияние структуры и состояния поверхности микрокристаллов галогенидов серебра на топографию центров восстановления // **Сб.научных тр. «Физ. и хим. конденсированного состояния»**. Кемерово, 1993.

7. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И., Москинов В.А. Получение таблитчатых микрокристаллов из высокодисперсных суспензий **галогенида** серебра // Сб.научных тр. «Физ. и хим. конденсированного состояния». Кемерово, 1993.
8. Москинов В.А., Сергеева И.С., Колесников Л.В., Кагакин Е.И. Энергетические характеристики и влияние стабилизаторов и типа химической сенсibilизации на физические и фотографические свойства составных фотоэмульсионных **МК** // Материалы 47 конф. по **фотограф.** науке и технологии. Рочестер (США), 1994.
9. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Закономерности формирования **галогенидо-серебряных Т-кристаллов** при физическом созревании мелкозернистых эмульсий // ЖН и ПФ. 1995. Т.40. №2. С.27-30.
10. Кагакин **Е.И.**, Ларичев Т.А. Механизм образования и роста **галогенидо-серебряных Т-кристаллов** // Материалы 48-й конф. по **фотограф.** науке и технологии. Вашингтон (США), 1995.
11. Кагакин Е.И., Спирина Ю.Р., Шайхулина С.А. Влияние состава и структуры **AgHal** Т-кристаллов на чувствительность и проявляемость. // Материалы 48-й конф. по **фотограф.** науке и технологии. Вашингтон (США), 1995.
12. Кагакин Е.И., Никитина Т.И., Ларичев Т.А. О механизме проявления фотографических эмульсий // VI Международная конф. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово, 1995.
13. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А. О механизме образования и роста **галогенидосеребряных Т-кристаллов** / VI Международная кон. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово, 1995.
14. Кагакин Е.И., Мохов А.И., Игнатьева Т.А. Роль **комплексобразования** в процессах физического созревания кристаллов **галогенидов** серебра // VI Международная конф. «Радиационные гетерогенные процессы».

- , Кемерово, 1995.
15. Кагакин Е.И., Титов Ф.В. Плоские кристаллы  $\text{AgBr}(\text{Cl})$  фотографических эмульсий // VI Международная конф. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово, 1995.
  16. Кагакин Е.И., Шандаков С.Д., Игнатьева Т.А. Локализация центров скрытого изображения на примитивных и химически сенсibilизированных МК галогенидов серебра // VI Международная конф. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово, 1995.
  17. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Влияние условий синтеза мелкозернистых  $\text{AgBr}$  эмульсий на дисперсионные характеристики получаемых при их физическом созревании Т-кристаллов // ЖН и ПФ. 1996. Т.41. №1. С.3-8.
  18. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Формирование бромидосеребряных Т-кристаллов при физическом созревании мелкозернистых эмульсий в присутствии тиоцианата калия // ЖН и ПФ. 1996. Т.41. №4. С.1-4.
  19. Кагакин Е.И., Шандаков С.Д., Кондратьева Н.В. Локализация скрытого изображения в  $\text{AgHal}$ -кристаллах // Материалы 49 конф. по фотографич. науке и технологии. Минеаполис, 1996.
  20. Кагакин Е.И., Ананьева М.А., Ларичев Т.А., Титов Ф.В. О механизме проявления галогенидосеребряных фотографических эмульсий. // Материалы 49 конф. по фотографич. науке и технологии. Минеаполис, 1996.
  21. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Зависимость среднего размера и формы  $\text{AgBr}$  Т-кристаллов, получаемых при физическом созревании мелкозернистых эмульсий, от условий кристаллизации последних // Материалы 49 конф. по фотографич. науке и технологии. Минеаполис, 1996.
  22. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А. Образование  $\text{AgBr-T}$ -кристаллов во время физического созревания мелкозернистых эмульсий в присутствии  $\text{KSCN}$  // Материалы 49 конф. по фотографич. науке и технологии. Минеаполис, 1996.

23. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Механизм роста **Т-кристаллов  $\text{AgHal}$**  // Материалы Межд. симпоз. по **галогенидосеребр.** изображению. Ванкувер (Канада), 1996.
24. Кагакин Е.И., Просвиркина Е.В., Ларичев Т.А., Акимова Е.В., Титов Ф.В. Влияние ионов кадмия на эффективность фотопроцесса в **гетероконтактных** системах // Материалы Межд. симпоз. по **галогенидосеребр.** изображению. Ванкувер (Канада), 1996.
25. Кагакин Е.И., Титов Ф.В. Синтез и изучение фотографических свойств **Т-кристаллов  $\text{AgBr}(\text{Cl})$**  // Материалы Межд. симпоз. по **галогенидосеребр.** изображению. Ванкувер (Канада), 1996.
26. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Три стадии образования **Т-кристаллов  $\text{AgHal}$** , полученных методом физического созревания мелкозернистой эмульсии // Материалы 50 конф. по **фотографич.** науке и технологии. Кембридж (США), 1997.
27. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Неравномерность распределения ионов галогена в **Т-кристаллах  $\text{AgBr}(\text{I})$** , полученных методом физического созревания // Материалы 50 конф. по фотографич. науке и технологии. Кембридж (США), 1997.
28. Кагакин Е.И., Бреслав Ю.А., Мохов А.И., Ларичев Т.А. Плоские кристаллы **галогенидов** серебра с латеральными оболочками // Английская научная и прикладная фотография. 1993. 33. №5.
29. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Влияние условий синтеза мелкозернистых эмульсий  **$\text{AgBr}$**  на дисперсионные характеристики **Т-кристаллов**, получаемых при физическом созревании эмульсии // Sci. Appl. Photo. 1996. V.8. P.1-10.
30. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А., Просвиркина Е.В., Титов Ф.В. Влияние ионов  **$\text{Cd}(\text{II})$**  на свойства **гетероконтактных** кристаллов  **$\text{AgHal}$**  фотографических эмульсий // Optic.Rec.Mechanism and Media. V.3347. P.401-402.

31. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Исследования механизма образования плоских кристаллов галогенида серебра // Int.Congr. ICPS'98. Antwerpen (Belgium) P.23-29. 1998.
32. Кагакин Е.И., Титов Ф.В., Ларичев Т.А., Просвиркина Е.В. Кристаллизация  $\text{AgHal}$  в присутствии ионов  $\text{Cd(II)}$  // Int.Congr. ICPS'98. Antwerpen (Belgium) P.286-287. 1998.
33. Кагакин Е.И., Мартынова Н.И., Глебова Н.А. Влияние галогенидного состава и морфологии кристаллов фотографических эмульсий на процесс образования изображения // Int.Congr. ICPS'98. Antwerpen (Belgium) P.312-313. 1998.
34. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. Исследование роста плоских кристаллов  $\text{AgX}$  // J.Microscopy Res.and Techn. 1998. V.42. №2. P.139-144.
35. Кагакин Е.И., Безъязычная М.А., Никитина Т.И., Титов Ф.В. Сенситометрические свойства плоских микрокристаллов ядро-оболочка  $\text{AgBr/AgCl}$  // IS&TPICS Confer.Savannah. Georg. (USA), 1999. P.446-447.
36. Кагакин Е.И., Акимова Е.В., Титов Ф.В. Сенситометрические эффекты взаимодействия соли кадмия с поверхностью микрокристаллов  $\text{AgHal}$  // Междунар. конф. ФХП: Тез.докл. Ч.II. Кемерово, 1998. С.138.
37. Кагакин Е.И., Безъязычная М.А. Сенситометрические особенности плоских микрокристаллов «Ядро-оболочка»  $\text{AgBr/AgCl}$  // Междунар. конф. ФХП: Тез.докл. Ч.И. Кемерово, 1998. С.139.
38. Кагакин Е.И., Титов Ф.В., Никитина Т.И., Просвиркина Е.В. Кристаллизация плоских микрокристаллов  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr(Cl)}$  // Междунар. конф. ФХП: Тез.докл. Ч.II. Кемерово, 1998. С. 143.
39. Кагакин Е.И., Титов Ф.В., Просвиркина Е.В., Акимова Е.В. Влияние ионов  $\text{Cd(II)}$  на процессы образования скрытого изображения в МК  $\text{AgHal}$  гетероконтактного типа // Междунар. конф. ФХП: Тез.докл. Ч.П. Кемерово, 1998. С.145.



40. Кагакин Е.И., Просвиркина Е.В., Титов Ф.В. Модифицирование гетероперехода в **гетероконтактных** микрокристаллах **AgHal** ионами  $\text{Cd(II)}$  // ЖН и ПФ. 1999. Т.44. №1. С.12-16.
41. Кагакин Е.И., Просвиркина Е.В., Титов Ф.В., Акимова Е.В. Влияние ионов кадмия на образование серебряного фотографического изображения // ЖН и ПФ. 1999. Т.44. №1. С.17-20.
42. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А., Титов Ф.В. Феноменологическая модель образования и роста плоских кристаллов **галогенидов** серебра // ЖН и ПФ. 1999. Т.44. №2. С.3-11.
43. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. О роли коалесцентного и ионного механизмов в процессе роста **AgHal** таблитчатых кристаллов // ЖН и ПФ. 1999. Т.44. №3. С.12-18.
44. Кагакин Е.И., Ларичев Т.А., Титов Ф.В. Феноменология образования и роста **Т-кристаллов** **AgHal** // Sci. Appl.Photo. 1999.V.41. №1. P.107-117.
45. **Патент РФ № 2022377/** Кагакин Е.И., Спирина Ю.Р., Ананьина М.А., Ларичев Т.А.- Оpubл. 1995.
46. **Патент РФ № 2047207/** Кагакин Е.И., Ларичев Т.А., Спирина Ю.Р., Москинов В.А.- Оpubл. 1995.
47. **Патент РФ № 2088643/** Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. - Оpubл. 1997.

Подписано к печати 29.10.02. Формат 60.84 1/16. Печать офсетная.  
 Бумага офсетная №1. Печ. л. **3** . Тираж 100 экз. Заказ **№160/1115**  
 Кемеровский государственный университет.  
 650043, Кемерово, ул.Красная, 6. '